

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

2 394 584

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 18212

(54)

Mélanges de composés azoïques utilisables comme pigments.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). C 09 B 29/32; C 08 K 5/23; D 21 H 3/80.

(22)

Date de dépôt 19 juin 1978, à 14 h 16 mn.

(33) (32) (31)

Précédé revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 18 juin 1977, n. P 27 27 531.6 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 2 du 12-1-1979.

(71)

Déposant : Société dite : HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT. Société par actions de droit allemand, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

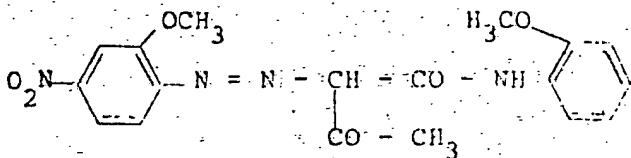
(74)

Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman.

La présente invention a pour objet des mélanges de composés azoïques, leur préparation et leur utilisation.

L'invention concerne des mélanges constitués par 75 à 85% en poids du composé répondant à la formule I

5

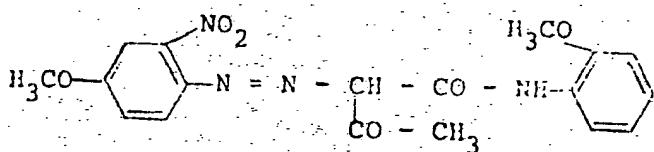


I

10

et par 25 à 15% en poids du composé répondant à la formule II

15



II

20

L'invention a également pour objet un procédé avantageux pour préparer les mélanges mentionnés, procédé qui est caractérisé en ce qu'on diazote de 0,75 à 0,85 équivalent molaire de nitro-5-amino-2-anisole et de 0,25 à 0,15 équivalent molaire de nitro-3-amino-4-anisole et on copule les diazoïques avec de l'acétoacétylamino-2 anisole.

L'invention concerne aussi l'utilisation des mélanges mentionnés ci-dessus comme pigments, particulièrement pour la teinture et l'impression de papier, de matières plastiques, de résines naturelles et synthétiques, de caoutchouc, de rayonne viscose, d'esters et/ou éthers cellulosiques, de polyoléfines, de polyuréthanes, de polyacrylonitrile ou de polytéraphthalates d'éthylène-glycol ainsi que pour la préparation d'encre d'impression, de peintures-émail ou de peintures-dispersions.

Les mélanges de l'invention peuvent être obtenus par mélange intime des composantes dans le rapport indiqué,

mais il vaut mieux les préparer par la copulation dite mixte.

A cette fin on diazote les amines mentionnées ci-dessus, séparément ou, mieux, en commun, selon les méthodes habituelles, et on copule les diazoïques, avantageusement en présence de surfactifs non ioniques, cationiques, amphotères, et, de préférence, anioniques, avec l'acétoacétylamino-2-anisole.

La diazotation des amines peut s'effectuer par exemple avec des nitrites de métaux alcalins ou avec des esters alkyliques de l'acide nitreux et un acide minéral, mais aussi avec de l'acide nitrosylsulfurique, à des températures comprises entre environ -20 et +30°C, de préférence entre 0 et 20°C. Il peut alors être avantageux, de même que dans la copulation suivante, d'ajouter des surfactifs, par exemple des dispersants non ionogènes, anioniques ou cationiques.

La copulation s'effectue à des températures comprises entre environ -20 et +50°C, de préférence entre 0 et 40°C, plus particulièrement entre 10 et 30°C. On peut également effectuer la diazotation et la copulation en présence de solvants organiques convenables, tels que l'acide acétique glacial, des alcanols inférieurs, le dioxane, le formamide, le diméthyl-formamide, le diméthyl-sulfoxyde, la pyridine ou la N-méthyl-pyrrolidone.

Afin d'améliorer la dispersabilité on ajoute de préférence des produits résineux solubles en milieu alcalin, par exemple des résines de colophane, des résines de colophane polymères, des savons résiniques, des résines de colophane modifiées chimiquement, telles que des résines abiétomaléiques, des résines alkydes et d'autres résines d'hydrocarbures provenant de procédés de synthèse et ayant un indice d'acide élevé, ou des associations de telles résines l'une avec l'autre. Ces résines peuvent être présentes dans le produit de l'invention avec des groupes libres aptes à former des sels ou peuvent être présentes partiellement ou complètement sous la forme de sels, par exemple avec des ions de métaux alcalino-terreux. Il peut également être avantageux d'effectuer la copulation en présence d'une matière insoluble finement dispersée, par exemple de sulfates ou carbonates de métaux alcalino-terreux, de dioxyde de titane ou de minéraux.

argileux, ainsi qu'en présence de matières plastiques organiques très finement dispersées.

Les mélanges de l'invention se signalent par un pouvoir tinctorial élevé, un haut brillant, une très bonne transparence et de bonnes propriétés rhéologiques. Ils constituent un jaune normal pur tirant sur le vert, mais ce jaune tire davantage sur le rouge que celui de la composante de la formule I. Ils ont un pouvoir tinctorial et une nuance très similaires à ceux de jaune pigment 12 utilisé sur une grande échelle dans l'industrie de l'impression, mais ils s'en distinguent par une solidité à la lumière nettement améliorée ainsi que par une transparence plus élevée, un brillant plus fort et une meilleure fluidité dans des systèmes de liants. Grâce à leur pouvoir tinctorial surprenant, les mélanges de l'invention sont supérieurs à des mélanges analogues que l'on obtient en utilisant le nitro-3-amino-4-anisole et la chloro-4-nitro-2-aniline comme composantes de diazotation.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. Dans ces exemples, les pourcentages s'entendent en poids, sauf indication contraire.

EXEMPLE 1.

On convertit en chlorhydrates, 28,6 g de nitro-5-amino-2-anisole et 5 g de nitro-3-amino-4-anisole dans un mélange de 61,5 g d'acide chlorhydrique à 31% et 21 g d'eau et on diazote à 0-10°C avec 34,5 g d'une solution de nitrite de sodium à 40%.

On dissout 43,1 g d'o-anisidide d'acide acétoacétique dans 500 g d'eau et 40,7 g d'une lessive de soude à 33% à la température ambiante, et on ajoute à cette solution une solution d'un dispersant anionique qui contient 3 g du sel sodique de l'ester di-isodécylque de l'acide sulfosuccinique. On précipite ensuite l'o-anisidide de l'acide acétoacétique de la solution à 15°C en ajoutant 23,1 g d'acide acétique glacial, opération qui donne une suspension fine, et, après avoir augmenté le pH à 6,5, on effectue la copulation en 1 heure en ajoutant continuellement la solution du sel de diazonium clarifiée. Cela fait, on neutralise la suspension du produit de copulation, on y ajoute une solution de 5,6 g d'une résine de colophane

polymère dans 30 g d'eau et 2 g d'une lessive de soude à 33%, puis on chauffe le mélange à 90°C, on y ajoute, à cette température, une solution de 2 g de chlorure de calcium et maintient la température à 90°C pendant 1 heure. Ensuite, par dilution à l'eau froide, on refroidit le mélange à 70°C, on sépare par essorage le pigment fini, on le lave, on le sèche et on le broie.

EXEMPLE 2.

Selon la méthode décrite à l'exemple 1 on dissout 43,1 g d'o-anisidide d'acide acétoacétique dans de l'eau et de la lessive de soude, et on clarifie la solution par filtration, après avoir ajouté 2 g de kieselguhr. On ajoute ensuite à la solution clarifiée une émulsion aqueuse qui contient 3,6 g d'un mélange constitué par une huile minérale ayant un intervalle d'ébullition de 180 à 330°C et un sel de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}\text{-SO}_2\text{-NH-CH}_2\text{-COONa}$. On précipite ensuite le copulant à 15°C avec 23,1 g d'acide acétique glacial, ce qui donne une suspension fine. Après avoir augmenté le pH à 6,5 on effectue la copulation en 1 heure avec une solution de sel de diazonium préparée selon l'exemple 1. On continue d'agiter le mélange pendant 1 heure à la température ambiante, puis on ajoute une solution chaude de 3,5 g de colophane et 31 g d'une résine abiétomaléique ayant un indice d'acide de 280 à 310 dans 15 g d'eau et 3,4 g d'une lessive de soude à 33%, on chauffe le tout en 45 minutes à 70°C, on continue d'agiter pendant 30 minutes à cette température et traite le pigment obtenu selon la méthode décrite à l'exemple 1.

EXEMPLE 3.

On copule 43,1 g d'o-anisidide d'acide acétoacétique de la manière décrite à l'exemple 2. Immédiatement après la copulation on ajoute à la suspension du produit de copulation 0,9 g de H_2SO_4 sous la forme d'acide sulfurique dilué, puis on introduit 2 g de chlorure de baryum cristallisé. On continue ensuite d'agiter le mélange pendant 1 heure et on finit le procédé selon la méthode décrite à l'exemple 2.

EXEMPLE 4.

On diazote 25,2 g de nitro-5-amino-2-anisole et 8,4 g de nitro-3-amino-4-anisole de la manière décrite à l'exemple 1

et on copule le produit avec 43,1 g d'o-anisidide d'acide acétoacétique, puis on continue le traitement jusqu'au pigment fini. Le pigment obtenu a une nuance jaune tirant sur le rouge plus fortement que celui obtenu selon l'exemple 1, mais il
5 a par ailleurs d'aussi bonnes propriétés.

EXEMPLE 5.

A l'aide d'un broyeur à trois cylindres on disperse 20 g de la poudre de pigment obtenue selon l'exemple 1 dans 113 g d'une encre d'imprimerie et d'impression offset du
10 commerce et on imprime avec cette encre un papier pour impression artistique, la quantité appliquée étant de $1,5 \text{ g/m}^2$. On obtient une impression jaune ayant une très bonne intensité de couleur avec à peu près la nuance du jaune pigment 12, impression qui a un brillant excellent, une très bonne transparence et
15 une solidité à la lumière nettement supérieure à celle du jaune pigment 12. La pâte d'impression obtenue se distingue par une très bonne fluidité.

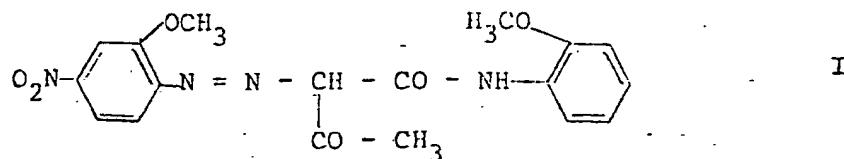
EXEMPLE 6.

Si l'on prépare, par analogie avec l'exemple 1, à
20 partir de 33,6 g de nitro-5-amino-2-anisole et de 43,1 g d'o-anisidide d'acide acétoacétique le pigment ayant la formule I et, de manière correspondante, à partir de 33,6 g de nitro-3-amino-4-anisole et 43,1 g d'o-anisidide d'acide acétoacétique le pigment ayant la formule II et qu'on mélange intimement
25 les deux pigments dans un rapport molaire de 0,85 : 0,15, pendant 16 heures sur une table à roulette, on obtient une poudre pigmentaire qui a à peu près les mêmes propriétés que celle qui s'obtient selon l'exemple 1.

REVENDICATIONS

1. Mélanges constitués par 75 à 85% en poids du composé répondant à la formule I

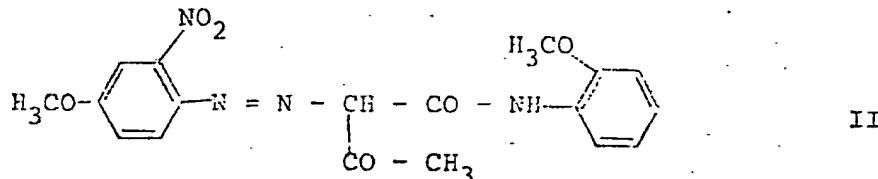
5



10

et par 25 à 15% en poids du composé répondant à la formule II

15



20

2. Procédé de préparation de mélanges selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on diazote de 0,75 à 0,85 équivalent molaire de nitro-5-amino-2-anisole et de 0,25 à 0,15 équivalent molaire de nitro-3-amino-4-anisole et copule les diazoïques avec l'acétoacétamino-2-anisole.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la diazotation est effectuée à une température allant de -20 à +30°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que la diazotation est effectuée à une température allant de 0 à 20°C.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la copulation est effectuée à une température allant de -20 à + 50°C.

35 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que la copulation est effectuée à une température allant de 0 à 40°C.

7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en

2394584

ce qu'on ajoute des résines solubles en milieu alcalin.

8. Utilisation de mélanges selon la revendication 1 comme pigment.

9. Utilisation de mélanges selon la revendication 1 pour la teinture et l'impression de papier, de matières plastiques, de résines naturelles et synthétiques, de caoutchouc, de rayonne viscose, d'esters et/ou d'éthers cellulosiques, de polyoléfines, de polyuréthannes, de polyacrylonitrile ou de polytéraphthalates d'éthylène-glycol ainsi que pour la préparation d'encre d'impression, de peintures-émail ou de peintures-dispersions.